

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-323300
(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl. C09J175/04
C08G 18/32
C08G 18/34

(21)Application number : 10-148366 (71)Applicant : NIPPON POLYURETHANE IND CO LTD
(22)Date of filing : 13.05.1998 (72)Inventor : MORISHIMA TAKESHI
HIGASHIKUBO ICHIRO
MORIKAWA YUKIHIRO
SASAHARA TOSHIAKI
KONISHI SHIN

(54) POLYURETHANE EMULSION FOR AQUEOUS ADHESIVE AND AQUEOUS ADHESIVE PRODUCED BY USING THE EMULSION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyurethane emulsion for an aqueous adhesive and provide an aqueous adhesive having excellent adhesivity and workability.

SOLUTION: The objective polyurethane emulsion for aqueous adhesive is an aqueous emulsion of a polyurethane polymer produced by reacting at least (A) a polyol, (B) a compound containing carboxyl group and active hydrogen group, (C) an organic polyisocyanate and (D) a neutralizing agent and having the minimum film-forming temperature of the emulsion of <35° C. Preferably, the dynamic wettability of the polyurethane emulsion to a polyethylene terephthalate film is ≥0.5 mN to enable the application of the emulsion as an adhesive for lamination to a substrate without causing the cissing trouble.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS**[Claim(s)]**

[Claim 1] The polyurethane system emulsion for aquosity adhesives characterized by being the aquosity emulsion of the polyurethane system polymer which the compound which contains the polyol, the (B) carboxyl group, and active hydrogen radical of the (A) number average molecular weight 500~10,000 at least, (C) organic poly isocyanate, and the (D) neutralizer are made to react, and is obtained, and the minimum membrane formation temperature of this aquosity emulsion being less than 35 degrees C.

[Claim 2] The polyurethane system emulsion for aquosity adhesives characterized by the dynamic wettability to the polyethylene terephthalate film of this emulsion being 0.5 or more mNs in a polyurethane system emulsion according to claim 1.

[Claim 3] Aquosity adhesives using a polyurethane system emulsion according to claim 1 or 2.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the aquosity adhesives using the polyurethane system emulsion and it which are used for aquosity adhesives excellent in an adhesive property and workability.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in the field of adhesives, the thing of an organic solvent system was in use. However, it points to aquosity adhesives in recent years from viewpoints, such as air pollution prevention, regulation on Fire Service Law, and Occupational Safety and Health. The engine performance of such aquosity adhesives has the large place which depends on the property of resin, and the resin which has introduced carboxylate into a chain, for example, polyester resin, acrylic resin, polyurethane resin, etc. are proposed. Since especially polyurethane resin has the good adhesive property over various plastic films, it is widely used for the adhesives of an organic solvent system. However, since the polyurethane resin for aquosity adhesives is efficiently inferior to the thing of an organic solvent system, various examination has been made.

[0003] For example, the polyurethane emulsion using specific polycarbonate polyol is indicated by JP,5-34340,A, and it has the publication of a purport useful as adhesives. Moreover, the aquosity adhesives which used the polyurethane water dispersion and the aquosity latex are indicated by JP,6-65552,A.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In a drainage system emulsion, since resin is not necessarily dissolving in water, in order to apply to the system of a drainage system as it is, problems, such as cohesive failure of the adhesive agent by poor wettability and a glue line, may generate the adhesion system of an organic solvent system. With JP,5-34340,A and aquosity adhesives given in JP,6-65552,A, since the minimum membrane formation temperature (MFT) which is one of the indexes of drainage system resin is not taken into consideration, problems, such as an adhesive agent by poor formation of a glue line, tended to arise.

[0005] This invention aims at offering the polyurethane system emulsion used for aquosity adhesives and an adhesive property, and aquosity adhesives with easy formation of a glue line.

[0006]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is shown in following (1) and (2).

(1) The polyurethane system emulsion for aquosity adhesives characterized by being the aquosity emulsion of the polyurethane system polymer which the compound which contains the polyol, the (B) carboxyl group, and active hydrogen radical of the (A) number average molecular weight 500-10,000 at least, (C) organic poly isocyanate, and the (D) neutralizer are made to react, and is obtained, and MFT of this aquosity emulsion being less than 35 degrees C.

[0007] (2) The polyurethane system emulsion for aquosity adhesives characterized by the dynamic wettability to the polyethylene terephthalate film of this emulsion being 0.5 or more mNs in the polyurethane system emulsion of the above (1).

[0008] (3) The above (1) or aquosity adhesives using the polyurethane system emulsion of (2).

[0009]

[Embodiment of the Invention] the number average molecular weight of (A) polyol used for the polyurethane system emulsion of this invention — 500–10,000 — it is 1,000–5,000 preferably. Moreover, as for the number of average functional groups of this (A) polyol, 2–4 are desirable, and 2–3 are still more desirable. As polyol used for this invention, polyester polyol, polyamide ester polyol, polyether polyol, polyether ester polyol, polycarbonate polyol, polyolefine polyol, animals-and-plants system polyol, etc. are mentioned. When desirable (A) polyol thinks an adhesive property as important by this invention, it is polyester polyol, and when thinking a water resisting property as important, they are polyether polyol and polycarbonate polyol.

[0010] A phthalic acid well-known as this polyester polyol, isophthalic acid, A terephthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, a succinic acid, a tartaric acid, oxalic acid, A malonic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, a KURUTAKON acid, An azelaic acid, a sebacic acid, a succinic acid, an adipic acid, a sebacic acid, an azelaic acid, 1, 4-cyclohexyl dicarboxylic acid, alpha-hydro muconic acid, beta-hydro muconic acid, One or more kinds, such as dicarboxylic acid, such as an alpha-butyl-alpha-ethyl glutaric acid, alpha, beta-diethyl Succin acid, a maleic acid, and a fumaric acid, or an anhydride, Ethylene glycol, 1, 2-propanediol, 1,3-propanediol, 1, 2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pantanediol, 1,6-hexanediol, 1, 8-octanediol, 1, 9-nonane diol, 3-methyl-1,5-pantanediol, 3 and 3-dimethylol heptane, a diethylene glycol, dipropylene glycol, Neopentyl glycol, a diethylene glycol, dipropylene glycol, A cyclohexane -1, 4-diol, a cyclohexane -1, 4-dimethanol, Dimer acid diol, the ethyleneoxide and the propylene oxide addition product of bisphenol A, It is obtained from one or more kinds of low-molecular polyols, such as bis(beta-hydroxyethyl) benzene, a xylylene glycol, a glycerol, trimethylol propane, and pentaerythritol, of condensation polymerization reactions. Furthermore, there is lactone system polyester polyol obtained from the ring opening polymérisation of cyclic-ester (so-called lactone) monomers, such as epsilon-caprolactone, an alkylation epsilon-caprolactone, delta-valerolactone, and an alkylation delta-valerolactone. Furthermore, low-molecular polyamine and low-molecular amino alcohol, such as a hexamethylenediamine, isophorone diamine, and monoethanolamine, may be used for a part of low-molecular polyol. In this case, polyester-amide polyol will be obtained.

[0011] The low-molecular polyols used for the above-mentioned polyester polyol as polyether polyol Ethylenediamine, propylenediamine, toluene diamine, a meta-phenylenediamine, The compound which has preferably two or more active hydrogen radicals [2–3], such as low-molecular polyamine, such as diphenylmethane diamine and xylylene diamine, is made into an initiator. Alkylene oxide, such as ethyleneoxide, propylene oxide, and butylene oxide It is obtained from the item or mixture of a cyclic ether monomer, such as aryl glycidylethers, such as alkyl glycidylethers, such as methyl glycidyl ether, and phenyl glycidyl ether, and a tetrahydrofuran, by carrying out addition polymerization by the well-known approach.

[0012] As polycarbonate polyol, it is obtained from the above-mentioned dealcoholization reaction and above-mentioned dephenolated reaction of low-molecular diol, one or more kinds of low-molecular triol, and ethylene carbonate, diethyl carbonate and diphenyl carbonate of the source of polyester polyol. In addition, the ester interchange article of the above-mentioned polycarbonate polyol and polyester polyol can also be used suitably.

[0013] As polyether ester polyol, there are the above-mentioned polyether polyol and copolyol obtained from the above-mentioned dicarboxylic acid etc. Moreover, there are some which are obtained at the reaction of the above-mentioned polyester, a polycarbonate, and epoxide and cyclic ether.

[0014] As polyolefine polyol, the polybutadiene which has two or more hydroxyl groups, hydrogenation polybutadiene, polyisoprene, hydrogenation polyisoprene, etc. are mentioned.

[0015] As animals-and-plants system polyol, castor oil system polyol, silk fibroin, etc. are mentioned.

[0016] Moreover, number average molecular weight is 500–10,000, and if it has an average of one or more active hydrogen radicals in 1 molecule, active hydrogen radical content resin, such as an epoxy resin, polyamide resin, polyester resin, acrylic resin, rosin resin, a urea-resin, melamine resin, phenol resin, cumarone resin, and polyvinyl alcohol, can also be used besides dimer acid

system polyol and hydrogenation dimer acid system polyol.

[0017] As a compound containing the (B) carboxyl group and active hydrogen radical which are used for this invention, the reactant of dimethylol propionic acid, dimethylol butanoic acid, polyamine, and an acid anhydride, the lactone addition product which made the initiator dimethylol propionic acid and dimethylol butanoic acid are mentioned. As a compound which contains the desirable (B) carboxyl group and an active hydrogen radical by this invention, they are dimethylol propionic acid and dimethylol butanoic acid.

[0018] As (C) organic poly isocyanate used for this invention 2, 4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate, 2 and 2'-diphenylmethane diisocyanate, 2, 4'-diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, diphenyl dimethylmethane diisocyanate, Dibenzyl diisocyanate, naphthylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, Aromatic series diisocyanate, such as xylylene diisocyanate and tetramethyl xylylene diisocyanate, Tetramethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate (henceforth) The lysine diisocyanate and 2-methyl pentane -1 which are called HDI for short, 5-diisocyanate, 3-methyl pentane -1, 5-diisocyanate, 2 and 2, 4-trimethyl hexa HECHIREN -1, 6-diisocyanate, Aliphatic series diisocyanate, such as 2, 4, and 4-trimethyl hexa HECHIREN -1 and 6-diisocyanate, Isophorone diisocyanate (it is henceforth called IPDI for short), cyclohexyl diisocyanate, There is alicycle group diisocyanate, such as hydrogenation xylylene diisocyanate (it is henceforth called H6 XDI for short), hydrogenation diphenylmethane diisocyanate (it is henceforth called H12MDI for short), and hydrogenation trimethyl xylylene diisocyanate. Even if these organic diisocyanate is independent, it can be used, and it may be used by making it mixture. Furthermore, denaturation objects, such as these adduct denaturation objects, a carbodiimide denaturation object, an allophanate denaturation object, a buret denaturation object, an urethodione denaturation object, a URETO imine denaturation object, and an isocyanurate denaturation object, can also be used. In such (C) organic poly isocyanates, TDI is desirable in taking an adhesive property into consideration, and when the endurance of a glue line etc. is taken into consideration, HDI, IPDI, H6 XDI, and H12MDI are desirable.

[0019] As a (D) neutralizer used for this invention, ammonia, ethylamine, A trimethylamine, triethyl An amine, a triisopropyl amine, Tributylamine, triethanolamine, N-methyldiethanolamine, N-phenyl diethanolamine, monoethanolamine, dimethylethanolamine, Although the inorganic alkali of alkali metal, such as organic amines, such as diethyl ethanolamine, a morpholine, N-methyl morpholine, and 2-amino-2-ethyl-1-propanol, a lithium, a potassium, and sodium, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide is mentioned In order to raise the weatherability and the water resisting property after desiccation, the volatile high thing easily dissociated with heat is desirable, and ammonia, a trimethylamine, and triethylamine are desirable. Moreover, even respectively independent or two or more sorts of mixture can be used for these neutralizers.

[0020] In addition, the (D) neutralizer will form the carboxylic acid and salt which were introduced into the polyurethane system polymer. The amount of carboxylate installation is 0.05 - 1.5 mmol/g in a polyurethane system polymer, and is 0.1 - 1.3 mmol/g preferably. When the amount of carboxylate installation is under a minimum, a polyurethane system polymer does not distribute underwater well. When exceeding an upper limit, the water resisting properties of the polyurethane system polymer after desiccation run short. In addition, as for pH of an emulsion, 7.5-10.5 are desirable, and 8-10 are still more desirable. When pH is less than 7.5, water-dispersion [of a polyurethane system polymer] serves as imperfection. Moreover, when pH exceeds 10.5, molecule cutting of a polymer may arise in the passage of time.

[0021] In addition, although the polyurethane system polymer in this invention has introduced carboxylate into a chain as a hydrophilic group in order to give water dispersion power, it may introduce nonionic polar groups, such as cationic polar groups, such as anionic polar groups other than carboxylate, such as a sulfonate, phosphate, and phosphonate, and quarternary ammonium salt, and a ether group, if needed.

[0022] In this invention, in case a polyurethane system polymer is compounded, a chain elongation agent and a reaction halt agent can be used if needed. As a chain elongation agent, amino alcohol, such as low-molecular polyols used by facing, monoethanolamine, diethanolamine, N-methyldiethanolamine, and N-phenyl dipropanolamine, is mentioned for obtaining above-

mentioned polyester polyol and polyether polyol. In this invention, desirable chain elongation agents are carbon numbers 2-15, and are aliphatic series polyol, alicycle group polyol, aliphatic series polyamine, and alicycle group polyamine. As a reaction halt agent, there are monoamines, such as secondary amine, such as the 1st class amines, such as monoalcohol, such as a methanol, ethanol, propanol, isopropanol, and 2-ethylhexanol, ethylamine, propylamine, and a butylamine, and diethylamine, dibutyl amine, and amino alcohol, such as monoethanolamine and diethanolamine, can serve as a reaction halt agent depending on the case. Moreover, mono-isocyanates, such as phenyl isocyanate, butyl isocyanate, and cyclohexyl isocyanate, can also be used as a reaction halt agent. Desirable reaction halt agents are amino alcohol in this invention.

[0023] It is compoundable by well-known approaches, such as the prepolymer method to which an active hydrogen compound, especially a chain elongation agent are made to react after that, by an isocyanate radical being superfluous, making an one-shot process, and the active hydrogen compound and organic diisocyanate which are made to react in the ambient atmosphere where active hydrogen is superfluous, as the manufacture approach of the polyurethane system polymer used for this invention react, and compounding the isocyanate radical end prepolymer. Moreover, water is added after a reaction in the organic solvent which dissolves a polyurethane system polymer with water, and a polymer is compounded without using the approach of removing an organic solvent, and a solvent, and it is obtained after that also by the approach which water is made to distribute and dissolve compulsorily. In addition, the salt formation stage of the carboxylic acid and the (D) neutralizer which were introduced into the polyurethane system polymer does not ask urethane-ized reaction order.

[0024] In the case of an one-shot process, the mole ratios of an isocyanate radical / active hydrogen radical are a $0.5 \leq$ isocyanate radical / active hydrogen radical <1 , and are a $0.8 \leq$ isocyanate radical / active hydrogen radical <1 preferably. Since the molecular weight of a polyurethane polymer is too small when an isocyanate radical / active hydrogen radical is less than 0.5, endurance is missing. In case a polymer is compounded, gelation becomes easy for the case of one or more to take place.

[0025] In the case of the prepolymer method, the mole ratios of the isocyanate radical / active hydrogen radical at the time of prepolymer composition are 1.1-5.0, and are 1.5-4.0 preferably. The molecular weight of a prepolymer becomes large too much, and the case of less than 1.1 stops being able to progress to a subsequent reaction process easily. When exceeding 5.0, it becomes lacking in an adhesive property.

[0026] The total of the urethane group concentration of a polyurethane system polymer and urea radical concentration used for this invention is 1.1 - 1.9 mmol/g preferably 1.0 to 2.0 mmol/g. In addition, when an urea radical does not exist in a polymer, urethane group concentration serves as 1.1 - 1.9 mmol/g preferably 1.0 to 2.0 mmol/g. Bond strength tends to become inadequate when total of urethane group concentration and urea radical concentration is under a minimum. Moreover, an adhesive property tends to become inadequate when exceeding an upper limit.

[0027] When using an organic solvent on the occasion of the polyurethane system emulsion of this invention, as an organic solvent which can be used Toluene, a xylene, SUWAZO-RU (aromatic series system hydrocarbon solvent by COSMO OIL CO., LTD.), Aromatic solvents, such as Solvesso (aromatic series system hydrocarbon solvent by exon chemistry incorporated company), Ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, Alcohols solvents, such as a methanol, ethanol, and isopropanol, Ester solvents, such as ethyl acetate, butyl acetate, and isobutyl acetate, ethylene glycol ethyl ether acetate, Ethers solvents, such as glycol-ether-ester system solvents, such as propylene glycol methyl ether acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl acetate, and ethyl-3-ethoxy propionate, a tetrahydrofuran, and dioxane, are mentioned. said solvent -- one sort -- or two or more sorts can be used. This organic solvent is removed eventually.

[0028] Water is 80% of the weight or more of a thing, and the dispersion media of the polyurethane system emulsion in this invention are water / alcoholic =80 / 20 - 100/0 (weight ratio) preferably. As alcohol, a with a carbon number of three or less methanol, ethanol, normal propanol, and isopropanol are desirable.

[0029] As a reaction catalyst at the time of compounding the isocyanate radical end prepolymer

used for this invention, and a polyurethane system polymer, the so-called well-known urethane-ized catalyst can be used. Specifically, organic amines, the salts of those, etc., such as organometallic compounds, such as dioctyl CHINJI laurate, and triethylenediamine, are mentioned. 10-100 degrees C of reaction temperature at the time of urethane-izing are 30-80 degrees C preferably.

[0030] Thus, MFT of the polyurethane system emulsion of this invention obtained is less than 35 degrees C, and is 30 degrees C or less preferably. Bond strength tends to become inadequate in order not to form a uniform glue line depending on adhesion conditions, when MFT is 35 degrees C or more. In addition, the polymer particle of an emulsion is capillary pressure and MFT is temperature which deforms into the film (film) from a particle. It will be divided even if it becomes [whether it becomes powder even if it tries membrane formation by that of temperature lower than MFT, and] the film. The measuring method of MFT in this invention is a temperature gradient plate method indicated by "the chemistry of Soichi Muroi and a macromolecule latex and a macromolecule publication meeting (1970)."

[0031] the number average molecular weight of the polyurethane system polymer in the polyurethane system emulsion of this invention -- 5,000 or more -- desirable -- especially -- 10,000 or more -- ** -- it is desirable. When the number average molecular weight of a polyurethane system polymer is less than 5,000, it becomes lacking in endurance. in addition, the gel permeation chromatography (GPC) according [on this invention and / number average molecular weight] to a polystyrene calibration curve -- it is measured by law.

[0032] 10-3,000nm is desirable still more desirable, and the mean particle diameter of the polyurethane system emulsion of this invention is 20-2,800nm. When a mean diameter exceeds an upper limit, it becomes impossible to exist as an emulsion. In addition, it is the value which analyzed the value measured in dynamic light scattering as this mean particle diameter by the KYUMURANTO method.

[0033] 10 - 30,000 mPa·s is desirable still more desirable, and the viscosity in 25 degrees C of a polyurethane system emulsion is 20 - 25,000 mPa·s. It is [0034] from which the spreading process of adhesives tends to become difficult when viscosity exceeds an upper limit. Among adhesives, moving a film generally at high speed, adhesives are applied and the adhesives for a lamination are used by the approach of sticking. Therefore, in the "wettability" for which the emulsion for aquosity adhesives is asked, it is required in the lamination field for the conventional "not only static wettability" but the "dynamic wettability" to the film which moves at high speed to be good. In the emulsion used for the old adhesives for a lamination, since such a viewpoint was lacked, the trouble of the lack of bond strength by poor spreading of adhesives or the poor appearance of a laminate film often occurred.

[0035] The "dynamic wettability" to the polyethylene terephthalate (PET) film of the polyurethane system emulsion of this invention has 0.5 or more desirable mNs, and it is the thing of 0.53 or more mNs more preferably.

[0036] Moreover, gas barrier nature, heat-sealing nature, etc. stick films of a different kind, such as aluminum foil, a polyethylene film, and polyethylene terephthalate, a polypropylene film, with the engine performance demanded, and a laminate film is manufactured in many cases. Therefore, as for the polyurethane system emulsion of this invention, it is still more desirable that "not only the dynamic wettability" to a PET film but the "dynamic wettability" to a polypropylene (PP) film is 0.02 or more mNs.

[0037] in addition, the Measuring condition of "dynamic wettability" in this invention -- WIRUHERUMII -- they are the conditions shown below by law.

[Dynamic wettability Measuring condition]

(Measuring condition)

Resin : it prepares to the aquosity emulsion of 25% of solid content.

dispersion medium : -- water -- equipment : dynamic -- wettability tester WET-6000 (Rhesca make)

Base material PET film: Trade name E-5100 (12 micrometer[in thickness] Toyobo make)

Finishing [one side corona treatment] PP film : Trade name RXC-11 (70 micrometer[in thickness] TOH CELLO make)

Magnitude [of an unstretched film base material / finishing / one side corona treatment] : It is based on the manual of equipment attachment and measure. : 20mmx20mm measurement temperature : 25-degree-C dipping time amount : 1-second dipping depth : 9.9mm dipping rate : 10mm [/] second measurement maximum range : 10mN measured value : Maximum measurement procedure in advance ***

[0038] The additive and assistant which are commonly used by the drainage system system if needed can be used for the polyurethane system emulsion of this invention. For example, a pigment, a color, an antiblocking agent, a distributed stabilizer, a viscosity modifier, a leveling agent, an antigelling agent, light stabilizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, inorganic and an organic bulking agent, a plasticizer, lubricant, an antistatic agent, reinforcing materials, a catalyst, etc. can be added.

[0039] Moreover, the emulsion of another resin system can be blended and used for the polyurethane system emulsion of this invention. For example, they are an acrylic emulsion, a polyester emulsion, a polyolefine emulsion, a latex, etc.

[0040] Using the above-mentioned polyurethane system emulsion, if needed, the aquosity adhesives of this invention blend additives, such as an organic solvent like the isopropanol for the water for a pigment, a color, solid content, or viscosity control, and surface-tension adjustment, or N-methyl pyrrolidone, an antiblocking agent, a distributed stabilizer, a thixotropy agent, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a defoaming agent, a thickener, a dispersant, a surface active agent, a catalyst, a filler, lubricant, an antistatic agent, and a plasticizer, and are obtained using a ball mill, SANDOGURAINDOMIRU, etc. Furthermore, a curing agent may be added and used just before spreading of adhesives if needed. As a concrete curing agent, there is a curing agent of a poly isocyanate system like the Aquanate (trademark) 100,200 grade made from Japanese polyurethane industry. Although especially definition does not have the application of the aquosity adhesives of this invention, since "dynamic wettability" is taken into consideration, it is suitable as adhesives for an aquosity lamination used as machine spreading.

[0041]

[Effect of the Invention] It became possible to offer aquosity adhesives excellent in an adhesive property, workability, etc. by this invention. The aquosity adhesives of this invention can be applied to adhesion of a metal, a carpenter, various plastics, etc., and are especially useful as adhesives for an aquosity lamination.

[0042]

[Example] Next, although the example and the example of a comparison of this invention are explained to a detail, this invention is not limited to these examples. Especially, as long as there is no notice, the "weight section" and "% of the weight" are meant the "section" in an example, and "%", respectively. Moreover, all "ratios" shows a "weight ratio."

[0043] [Composition of a polyurethane system emulsion]

The 200.0 sections and polyol (2) were mixed [the acetone] for the 207 sections and polyol (1) at 200.0 section preparation and 40 degrees C at homogeneity to the reactor which example 1 agitator, a thermometer, N2 seal tubing, and a condensator attached. Then, IPDI was reacted in the 100.0 sections and DBTDL was made to react at 0.053 section preparation and 60 degrees C for 3 hours. Subsequently, prepared the carboxylate solution with which the 207 sections consist [an acetone] and the 26.8 sections and TEA consist [DMPA] of the 20.2 sections beforehand, it was made to react at 60 more degrees C for 2 hours, and the isocyanate radical end prepolymer solution was obtained. The amine lengthening reaction of the amine liquid with which the 104 sections consist [IPA] and the 7.7 sections and MEA consist [IPDA] of the 0.6 sections beforehand was prepared and carried out to this isocyanate radical end prepolymer solution for 1 hour. Phase inversion of the water was carried out by 1235 ***** after reaction termination, an acetone and IPA were removed in the rotary evaporator after that, and polyurethane system emulsion PU-1 was obtained. For viscosity, 10,000 mPa-s (25 degrees C) and mean particle diameter were [the solid content of PU-1 / 0 degree C or less and the number average molecular weight of 80nm and MFT] 113,000 30%.

[0044] PU-2, and 6-8 were compounded like the example 1 by the combination shown in one to example 2 and example of comparison 3 table 1. A synthetic result is shown in a table 1.

[0045] To the same reactor as example 3 example 1, the 200.0 sections and polyol (3) were mixed [the acetone] for the 186 sections and polyol (2) at 200.0 section preparation and 40 degrees C at homogeneity. Then, TDI was reacted in the 34.8 sections and DBTDL was made to react at 0.045 section preparation and 60 degrees C for 3 hours. Subsequently, prepared the carboxylate solution with which the 172 sections consist [an acetone] and the 13.4 sections and TEA consist [DMPA] of the 10.1 sections beforehand, it was made to react at 60 more degrees C for 2 hours, and the polyurethane solution was obtained. IPA was carried out in the 90 sections, phase inversion of the water was carried out to this polyurethane solution by 1058 *****, an acetone and IPA were removed in the rotary evaporator after that, and polyurethane system emulsion PU-3 were obtained. For viscosity, 10,000 mPa·s (25 degrees C) and mean particle diameter were [the solid content of PU-3 / 0 degree C or less and the number average molecular weight of 130nm and MFT] 7,000 30%.

[0046] the combination shown in an example 4 and five table 1 -- an example 3 -- the same -- carrying out -- PU- 4 and 5 were compounded. A synthetic result is shown in a table 1.

[0047]

[A table 1]

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
有機溶剤(部)								
アセトン	207	197	186			367	353	258
酢酸エチル				114				
MEK					116			
ポリオール(部)								
ポリオール(1)	200.0							
ポリオール(2)	200.0	400.0	200.0					
ポリオール(3)			200.0					
ポリオール(4)				400.0	300.0			
ポリオール(5)					100.0			
ポリオール(6)						400.0		
ポリオール(7)							400.0	
ポリオール(8)								400.0
ポリオール系鎖延長剤(部)						41.7	41.7	
NPG								
有機ポリイソシアネート(部)								
IPDI	100.0	68.0						
TDI			34.8					
HDI				43.3				
H _{1,6} -XDI					49.9			
H _{1,6} -MDI						503.7	451.2	
ウレタン化触媒(部)								
DBTDL	0.053	0.048	0.045	0.046	0.041	0.109	0.101	0.073
カルボン酸塩溶液(部)								
アセトン	207	188	172			495	461	381
酢酸エチル				251				
MEK					255			
DMPA	26.8		13.4					51.0
DMBA		14.9		12.7	12.7	148.6	118.9	
TEA	20.2	10.1	10.1	8.7	5.2	101.2	81.0	38.5
アミン液(部)								
IPA	104	96				216	204	167
IPDA	7.7	7.7				79.7	79.7	128.7
MEA	0.6	0.6				6.4	6.4	10.3
その他有機溶剤(部)								
IPA			90	91	93			
分散媒(部)								
水	1236	1136	1058	676	686	2653	2482	1997
水性ポリウレタン	PU-1	PU-2	PU-3	PU-4	PU-5	PU-6	PU-7	PU-8
クレタ基度+クレア基度(mmol/g)	1.68	1.42	1.16	1.13	1.11	3.93	3.86	3.72
固形分(wt%)	30	30	30	40	40	30	30	40
粘度(mPa·s at 25°C)	10000	1600	10000	30	200	4000	3500	100
平均粒径(μm)	80	60	130	300	80	50	70	160
MFT(℃)	0℃未満	0℃未満	0℃未満	0℃未満	0℃未満	70℃未満	61	70℃未満
数平均分子量(×10 ⁴)	11.9	10.2	0.7	1.7	2.3	2.4	2.2	1.0

[0048] In examples 1-5, the examples 1-3 of a comparison, and a table 1 MEK Polycarbonate polyol number-average-molecular-weight =2,000 and the number of average functional groups =2 polyol (2):acid component which are obtained from 1,6-hexanediol and diethyl carbonate Methyl-ethyl-ketone polyol (1) : iPA/AZA=8 / 2 (mole ratio), a polyol component -- polyester polyol number-average-molecular-weight =2,000 of EG/NPG=1 / 9 (mole ratio), and the number of

average functional groups =2 in addition iPA: isophthalic acid AZA:azelaic acid EG Polyester polyol number-average-molecular-weight =3,000 and the number of average functional groups =2 polyol (4):acid component which are obtained from 1,6-hexanediol and an adipic acid : Ethylene glycol NPG:neopentyl glycol polyol (3) : iPA/AA=8 / 2 (mole ratio), a polyol component -- polyester polyol number-average-molecular-weight =2,000 of EG/NPG=1 / 9 (mole ratio), and the number of average functional groups =2 -- in addition iPA: Isophthalic acid AA : An adipic acid EG : Ethylene glycol NPG : Neopentyl glycol polyol (5) : Pori Polyol mean-molecular-weight =2,000, number of average functional groups =2 polyol (6) : 1,6-hexanediol, and polycarbonate polyol number-average-molecular-weight =1,000, number of average functional groups =2 polyol which are obtained from diethyl carbonate (Oxy-tetramethylen) (7) -- -- polyester polyol number-average-molecular-weight =1,000 obtained from 1,6-hexanediol and an adipic acid, and the number of average functional groups =2 polyol (8):Pori (oxy-tetramethylen) polyol average-molecular-weight =1,000 -- number of average functional groups =2NPG : Neopentyl glycol IPDI : The isophorone diamine TDI : 2, 4-toluene diisocyanate HDI : Hexamethylene di-isocyanate H6-XDI : Hydrogenation xylylene diisocyanate H12-MDI : Hydrogenation diphenylmethane diisocyanate DBTDL : Dibutyltin dilaurate DMPA : Dimethylol-propionic-acid DMBA : Dimethylol butanoic acid TEA : Triethylamine IPA : Isopropanol IPDA : Isophorone diamine MEA : Monoethanolamine [0049] mean-particle-diameter measuring device: -- product made from Otsuka Electron Electrophoresis light-scattering meter ELS-800MFT measuring device: -- Takabayashirika Co. make minimum membrane formation thermometry equipment refrigerant: -- ethylene glycol 35% water-solution ambient atmosphere: -- dry air median average-molecular-weight measuring device: -- TOSOH CORP. make HLC-8020 column: -- TSKgel G -- 3000H and 4000H [0050] [Dynamic wettability measurement]

The dynamic wettability of various emulsions was measured by the combination shown in four to examples 6-10 and example of comparison 6 table 2. A result is shown in a table 2.

[0051]

[A table 2]

	実施例					比較例		
	6	7	8	9	10	4	5	6
水性ポリウレタン (部)								
PU-1	100							
PU-2		100						
PU-3			100					
PU-4				100				
PU-5					100			
PU-6						100		
PU-7							100	
PU-8								100
着色剤 (部)								
水	29	29	29	72	72	29	29	29
動的濡れ性 (mN)								
PET	0.60	0.58	0.63	0.65	0.68	0.48	0.43	0.49
PP	0.02	0.04	0.03	0.05	0.06	-0.10	-0.08	-0.02

[0052] It sets to examples 6-10, the examples 4-6 of a comparison, and a table 2, and is PET. : E-5100 (12 micrometer[in thickness] Toyobo make)

PP : RXC-11 (70 micrometer[in thickness] TOH CELLO make)

Measuring condition Equipment : dynamic -- wettability tester WET-6000 (Rhesca make)

Base material :P. P film RXC-11 (TOH CELLO make)

PET film E-5100 (Toyobo make)

Aquosity polyurethane: Prepare to the aquosity emulsion of 25% of solid content,

a diluent etc. -- table 2 reference [] -- :10mm/second [] -- the manual of the maximum

Measurement-procedure :equipment attachment by measurement Maximum range :10mN

Measured-value :advance *** -- being based -- measurement. Sample magnitude :

20mmx20mm Measurement temperature : 25 degrees C Dipping time amount : 1 second The

dipping depth : 9.9mm Dipping rate

[0053] [Adhesion test -1]

By the combination shown in seven to examples 11-15 and example of comparison 9 table 3, aquosity adhesives were prepared and bond strength was measured. A laminate film is the three-tiered structure of PET / adhesives / PP.

[0054] The aquosity adhesives which carried out the adhesion test approach combination, the PET film, and PP film were set to the dry laminator. Coverage is dry to the corona treatment side of a PET film with a gravure roll in aquosity adhesives, and they are 3.5 g/m². It applied so that it might become. After adhesives spreading, after passing a 100-degree C drying furnace respectively, it stuck with the corona treatment side of PP film with the lamination roll of 100 degree-Cx0.3MPa. In addition, a film rate is a part for 50m/. It was recuperated for after [a lamination] 40-degree-Cx three days, and the laminate film was obtained. This laminate film was cut into 15mm width of face, and T mold friction test was performed in RH part [for /], and speed-of-testing:300mm measurement ambient atmosphere:25-degree-Cx50%. A result is shown in a table 3. Although the PET film broke in the examples 11-15, destruction of each film did not take place in the examples 7-9 of a comparison.

[0055]

[A table 3]

	実施例					比較例		
	11	12	13	14	15	7	8	9
水性ポリウレタン(部)								
PU-1	100							
PU-2		100						
PU-3			100					
PU-4				100				
PU-5					100			
PU-6						100		
PU-7							100	
PU-8								100
希釈剤(部)								
水	29	29	29	72	72	29	29	29
硬化剤(部)								
アクアネート100	3	3	3	3	3	3	3	3
接着強度(N/cm)								
PET/PP	4.05	4.79	5.23	5.10	4.25	0.21	0.20	0.23
破壊したフィルム	PET	PET	PET	PET	PET	—	—	—

[0056] It sets to examples 11-20, the examples 7-12 of a comparison, and tables 3 and 4, and is PET(film):E-5100 (Toyobo make).

PP (film) :RXC-11 (TOH CELLO make)

[0057] [Adhesion test -2]

By the combination shown in ten to examples 16-20 and example of comparison 12 table 4, aquosity adhesives were prepared and bond strength was measured. Laminate films are five layer systems of PET / adhesives / aluminum foil / adhesives / PP.

[0058] The aquosity adhesives which carried out the adhesion test approach combination, a PET film, aluminum foil, and PP film were set to the dry laminator. Coverage is dry to the corona treatment side of a PET film with a gravure roll in aquosity adhesives, and they are 3.5 g/m². It applied so that it might become. After adhesives spreading, after passing a 100-degree C drying furnace, it stuck with aluminum foil with the lamination roll of 100 degree-Cx0.3MPa. Next, coverage is dry with a gravure roll in aquosity adhesives to the aluminum foil side of PET / aluminum foil lamination film, and they are 3.5 g/m². It applied so that it might become. After after adhesives spreading passed the 100-degree C drying furnace, it was stuck with the corona treatment side of PP film with the lamination roll of 100 degree-Cx0.3MPa. In addition, a film rate is a part for 50m/. It was recuperated for after [a lamination] 40-degree-Cx three days, and the laminate film was obtained. The obtained laminate film was cut into 15mm width of face, and T mold friction test was performed in RH part [for /], and speed-of-testing:300mm measurement ambient atmosphere:25-degree-Cx50%. Moreover, after having ****ed PP side inside for the laminate film, heat sealing the three way type on the conditions for 180 degree-

Cx0.3MPax 1 second and creating a bag, the mixed liquor of catsup / salad oil / vinegar =1/1/1 (weight ratio) was put in, and it heat sealed on condition that the above, and sealed. After carrying out the retort of this in 120 degree-Cx 30 minutes, T mold friction test (sample width of face: part [for /] and 15mm and speed-of-testing:300mm measurement ambient atmosphere:25-degree-Cx50%RH) was performed. A result is shown in a table 4. Although aluminum foil destroyed both before voile and after voile by exfoliation of a PET film, aluminum foil / PP in the examples 16-20 at exfoliation of PET/aluminum foil, destruction of each film did not take place in the examples 10-12 of a comparison.

[0059]

[A table 4]

	実施例					比較例		
	16	17	18	19	20	10	11	12
水性ポリウレタン (部)								
P U-1	100							
P U-2		100						
P U-3			100					
P U-4				100				
P U-5					100			
P U-6						100		
P U-7							100	
P U-8								100
希釈剤 (部)								
水	15.8	15.8	22.4	63.2	63.2	15.8	15.8	15.8
レペリング剤 (部)								
I P A	13.2	13.2	6.6	8.8	8.8	13.2	13.2	13.2
硬化剤 (部)								
アクアネート 100	3	3	3	3	3	3	3	3
レトルト前	P E T / アルミ箔	2.81	2.61	3.27	3.27	3.07	0.15	0.13
接着強度 (N/cm)	破壊したフィルム	P E T	P E T	P E T	P E T	P E T	—	—
	アルミ箔 / P P	5.88	5.82	9.48	9.35	8.24	0.34	0.29
接着強度 (N/cm)	破壊したフィルム	アルミ箔	アルミ箔	アルミ箔	アルミ箔	アルミ箔	—	—
	P E T / アルミ箔	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	0.14	0.12
接着強度 (N/cm)	破壊したフィルム	P E T	P E T	P E T	P E T	P E T	—	—
	アルミ箔 / P P	5.56	6.10	7.19	6.93	6.28	0.27	0.27
接着強度 (N/cm)	破壊したフィルム	アルミ箔	アルミ箔	アルミ箔	アルミ箔	アルミ箔	—	—

[0060] It sets to examples 16-20, the examples 10-12 of a comparison, and a table 4, and is PP (film). : RXC-11 (TOH CELLO make)

PET(film): E-5100 (Toyobo make)

Aluminum foil : ARUMIHAKU C (Toyo Aluminium make)

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平11-323300

(43)公開日 平成11年(1999)11月26日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 9 J 175/04
C 0 8 G 18/32
18/34

識別記号

F I
C 0 9 J 175/04
C 0 8 G 18/32
18/34

A
Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-148366

(22)出願日 平成10年(1998) 5月13日

(71)出願人 000230135
日本ポリウレタン工業株式会社
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号
(72)発明者 森島 剛
神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町422-14
(72)発明者 東久保 一部
神奈川県横浜市港北区綱島東3-5-37
(72)発明者 森川 幸弘
神奈川県横浜市港北区綱島東3-5-37
(72)発明者 笹原 俊昭
神奈川県横浜市瀬谷区本郷3-42-16
(72)発明者 小西 伸
神奈川県藤沢市達藤1893-8

(54)【発明の名称】 水性接着剤用ポリウレタン系エマルジョン及びそれを用いた水性接着剤

(57)【要約】

【課題】 本発明は、水性接着剤に用いられるポリウレタン系エマルジョン、及び、接着性、作業性に優れた水性接着剤を提供する。

【解決手段】 少なくとも (A) ポリオール、(B) カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物、(C) 有機ポリイソシアネート、(D) 中和剤を反応させて得られるポリウレタン系ポリマーの水系エマルジョンであって、該水系エマルジョンの最低成膜温度が35°C未満であることを特徴とする水性接着剤用ポリウレタン系エマルジョン、及び、前述のポリウレタン系エマルジョンを用いた水性接着剤により解決する。なお、該ポリウレタン系エマルジョンのポリエチレンテレフタレートフィルムに対する動的濡れ性が0.5mN以上であれば、ラミネート用接着剤として用いた場合に、基材にはじくことなく塗布できるので、より好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも(A)数平均分子量500～10,000のポリオール、(B)カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物、(C)有機ポリイソシアネート、(D)中和剤を反応させて得られるポリウレタン系ポリマーの水性エマルジョンであって、該水性エマルジョンの最低成膜温度が35℃未満であることを特徴とする水性接着剤用ポリウレタン系エマルジョン。

【請求項2】請求項1記載のポリウレタン系エマルジョンにおいて、該エマルジョンのポリエチレンテレフタレートフィルムに対する動的濡れ性が0.5mN以上であることを特徴とする水性接着剤用ポリウレタン系エマルジョン。

【請求項3】請求項1又は2記載のポリウレタン系エマルジョンを用いた水性接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着性、作業性に優れた水性接着剤に用いられるポリウレタン系エマルジョン及びそれを用いた水性接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、接着剤の分野では、有機溶剤系のものが主流であった。しかし、近年、大気汚染防止、消防法上の規制、労働安全衛生等の観点から、水性接着剤が指向されている。このような水性接着剤の性能は、樹脂の特性に依るところが大きく、カルボン酸塩を分子鎖中に導入している樹脂、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂等が提案されている。特にポリウレタン樹脂は、各種プラスチックフィルムに対する接着性が良好であるため、有機溶剤系の接着剤に広く用いられている。しかし、水性接着剤用のポリウレタン樹脂は、性能的に有機溶剤系のものより劣るため、様々な検討がなされてきた。

【0003】例えば、特開平5-34340号公報には、特定のポリカーボネートポリオールを用いたポリウレタンエマルジョンが開示され、接着剤として有用である旨の記載がある。また、特開平6-65552号公報には、ポリウレタン分散液と水性ラテックスを用いた水性接着剤が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】水系エマルジョンにおいて、樹脂は水に溶解しているわけではないので、有機溶剤系の接着システムを、そのまま水系のシステムに適用するには、濡れ性不良による接着不良、接着層の凝集破壊等の問題が発生することがある。特開平5-34340号公報、特開平6-65552号公報記載の水性接着剤では、水系樹脂の指標の1つである最低成膜温度(MFT)を考慮していないため、接着層の形成不良による接着不良等の問題が起こりやすかった。

レタン系エマルジョン、及び、接着性、接着層の形成が容易な水性接着剤を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は以下の(1)、(2)に示されるものである。

(1) 少なくとも(A)数平均分子量500～10,000のポリオール、(B)カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物、(C)有機ポリイソシアネート、(D)中和剤を反応させて得られるポリウレタン系ポリマーの水性エマルジョンであって、該水性エマルジョンのMFTが35℃未満であることを特徴とする水性接着剤用ポリウレタン系エマルジョン。

【0007】(2)前記(1)のポリウレタン系エマルジョンにおいて、該エマルジョンのポリエチレンテレフタレートフィルムに対する動的濡れ性が0.5mN以上であることを特徴とする水性接着剤用ポリウレタン系エマルジョン。

【0008】(3)前記(1)又は(2)のポリウレタン系エマルジョンを用いた水性接着剤。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のポリウレタン系エマルジョンに使用される(A)ポリオールの数平均分子量が500～10,000、好ましくは1,000～5,000である。また、この(A)ポリオールの平均官能基数は2～4が好ましく、2～3が更に好ましい。本発明に用いられるポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリアミドエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、動植物系ポリオール等が挙げられる。本発明で好ましい(A)ポリオールは、接着性を重視する場合は、ポリエステルポリオールであり、耐水性を重視する場合は、ポリエーテルポリオールやポリカーボネートポリオールである。

【0010】このポリエステルポリオールとしては、公知のフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、クルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、1,4-

シクロヘキシリジカルボン酸、 α -ハイドロムコン酸、 β -ハイドロムコン酸、 α -ブチル- α -エチルグルタル酸、 α 、 β -ジエチルサクシン酸、マレイン酸、スマル酸等のジカルボン酸又は無水物等の1種類以上と、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3,3-ジメチロー

コール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、ビス(β-ヒドロキシエチル)ベンゼン、キシリレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトル等の低分子ポリオール類の1種類以上との縮重合反応から得られる。更に、ε-カプロラクトン、アルキル置換ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、アルキル置換δ-バレロラクトン等の環状エステル(いわゆるラクトン)モノマーの開環重合から得られるラクトン系ポリエステルポリオール等がある。更に、低分子ポリオールの一部をヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、モノエタノールアミン等の低分子ポリアミンや低分子アミノアルコールを用いてもよい。この場合は、ポリエステル-アミドポリオールが得られることになる。

【0011】ポリエーテルポリオールとしては、前述のポリエステルポリオールに用いられる低分子ポリオール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トルエンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、キシリレンジアミン等の低分子ポリアミン類等のような活性水素基を2個以上、好ましくは2~3個有する化合物を開始剤として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のようなアルキレンオキサイド類、メチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、フェニルグリシジルエーテル等のアリールグリシジルエーテル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテルモノマーの単品又は混合物から公知の方法により付加重合することで得られる。

【0012】ポリカーボネートポリオールとしては、前述のポリエステルポリオール源の低分子ジオール、低分子トリオール1種類以上と、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネートとの脱アルコール反応や脱フェノール反応から得られる。なお、前述のポリカーボネートポリオールとポリエステルポリオールとのエステル交換品も好適に使用できる。

【0013】ポリエーテルエステルポリオールとしては、前述のポリエーテルポリオールと前述のジカルボン酸等から得られるコポリオールがある。また、前述のポリエステルやポリカーボネートと、エポキサイドや環状エーテルとの反応で得られるものがある。

【0014】ポリオレフィンポリオールとしては、水酸基を2個以上有するポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、ポリイソプレン、水素添加ポリイソプレン等が挙げられる。

【0015】動植物系ポリオールとしてはヒマシ油系ポリオール、綿フィブロイン等が挙げられる。

【0016】また、数平均分子量が500~10,000

るものであれば、ダイマー酸系ポリオール、水素添加ダイマー酸系ポリオールの他にエポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ロジン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、クマロン樹脂、ポリビニルアルコール等の活性水素基含有樹脂も使用できる。

【0017】本発明に使用される(B)カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ポリアミンと酸無水物との反応物、ジメチロールプロピオン酸やジメチロールブタン酸を開始剤としたラクトン付加物等が挙げられる。本発明で好ましい(B)カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸である。

【0018】本発明に使用される(C)有機ポリイソシアネートとしては、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(以後、HDIと略称する)、リジンジイソシアネート、2-メチルベンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルベンタン-1, 5-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサヘチレン-1, 6-ジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサヘチレン-1, 6-ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(以後、IPDIと略称する)、シクロヘキシルジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート(以後、H₂XD₁と略称する)、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート(以後、H₁₂MD₁と略称する)、水素添加トリメチルキシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートがある。これらの有機ジイソシアネートは単独でも用いることができるし、混合物にして用いても良い。更には、これらのアダクト変性体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ピュレット変性体、ウレトジオニ変性体、ウレトイミン変性体、イソシアヌレート変性体等の変性体も使用できる。これらの(C)有機ポリイソシアネートでは、接着性を考慮するとTDIが好ましく、接着層の耐久性等を考慮すると、HDI、IPDI、H₂XD₁、H₁₂MD₁が好ましい。

【0019】本発明に使用される(D)中和剤としては、アンモニア、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチ

ールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール等の有機アミン類、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの無機アルカリ類等が挙げられるが、乾燥後の耐候性や耐水性を向上させるためには、熱によって容易に解離する揮発性の高いものが好ましく、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。また、これら中和剤は、それぞれ単独又は2種以上の混合物でも使用することができる。

【0020】なお、(D)中和剤は、ポリウレタン系ポリマーに導入されたカルボン酸と塩を形成することになる。カルボン酸塩導入量は、ポリウレタン系ポリマー中に0.05~1.5mmol/gであり、好ましくは、0.1~1.3mmol/gである。カルボン酸塩導入量が下限未満の場合は、ポリウレタン系ポリマーがうまく水中に分散しない。上限を越える場合は、乾燥後のポリウレタン系ポリマーの耐水性が不足する。なお、エマルジョンのpHは7.5~10.5が好ましく、8~10が更に好ましい。pHが7.5を下回る場合、ポリウレタン系ポリマーの水分散性が不十分となる。また、pHが10.5を越える場合は、経時でポリマーの分子切断が生じる場合がある。

【0021】なお、本発明におけるポリウレタン系ポリマーは、水分散能を持たせるために、親水基としてカルボン酸塩を分子鎖中に導入しているが、必要に応じて、スルホン酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩等のカルボン酸塩以外のアニオン性極性基、4級アンモニウム塩等のカチオン性極性基、エーテル基等のノニオン性極性基を導入してもよい。

【0022】本発明において、ポリウレタン系ポリマーを合成する際、必要に応じて、鎖延長剤や反応停止剤を使用することができる。鎖延長剤としては、前述のポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールを得るに際して用いられる低分子ポリオール類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジプロパノールアミン等のアミノアルコール類が挙げられる。本発明で好ましい鎖延長剤は、炭素数2~15で、脂肪族ポリオール、脂環族ポリオール、脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミンである。反応停止剤としてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、2-エチルヘキサノール等のモノアルコール類、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミンや、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミン等のモノアミン類があり、場合によってはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミノアルコール類も反応停止剤となりうる。ま

シクロヘキシリソシアネート等のようなモノイソシアネートも反応停止剤として使用できる。本発明で好ましい反応停止剤は、アミノアルコール類である。

【0023】本発明に用いられるポリウレタン系ポリマーの製造方法としては、活性水素過剰の雰囲気で反応させるワンショット法や、活性水素化合物と有機ジイソシアネートとをイソシアネート基過剰で反応させて、イソシアネート基末端プレポリマーを合成しておき、その後、活性水素化合物、特に鎖延長剤を反応させるプレポリマー法等、公知の方法にて合成できる。また、ポリウレタン系ポリマーを水と相溶する有機溶剤中で反応後、水を添加し、その後、有機溶剤を取り除く方法や、溶剤を使用しないでポリマーを合成し、強制的に水に分散や溶解させる方法でも得られる。なお、ポリウレタン系ポリマーに導入されたカルボン酸と(D)中和剤との塩形成時期はウレタン化反応の前後を問わない。

【0024】ワンショット法の場合、イソシアネート基/活性水素基のモル比は、0.5~イソシアネート基/活性水素基<1であり、好ましくは、0.8~イソシアネート基/活性水素基<1である。イソシアネート基/活性水素基が0.5未満の場合は、ポリウレタンポリマーの分子量が小さすぎるため、耐久性に欠ける。1以上の場合は、ポリマーを合成する際、ゲル化が起こりやすくなる。

【0025】プレポリマー法の場合、プレポリマー合成時のイソシアネート基/活性水素基のモル比は、1.1~5.0であり、好ましくは1.5~4.0である。1.1未満の場合は、プレポリマーの分子量が大きくなりすぎて、その後の反応工程に進みにくくなる。5.0を越える場合は、接着性に乏しくなる。

【0026】本発明に用いられるポリウレタン系ポリマーのウレタン基濃度とウレア基濃度の総和は1.0~2.0mmol/g、好ましくは1.1~1.9mmol/gである。なお、ウレア基がポリマー中に存在しない場合は、ウレタン基濃度が1.0~2.0mmol/g、好ましくは1.1~1.9mmol/gとなる。ウレタン基濃度とウレア基濃度の総和が下限未満の場合は、接着強度が不十分となりやすい。また、上限を越える場合は接着性が不十分となりやすい。

【0027】本発明のポリウレタン系エマルジョンに際して有機溶剤を用いる場合、使用できる有機溶剤としては、トルエン、キシレン、スワゾール(コスモ石油株式会社製の芳香族系炭化水素溶剤)、ソルベッソ(エクソン化学株式会社製の芳香族系炭化水素溶剤)等の芳香族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエスチル系溶剤、エチレングリコールエチルエーテルア

ート、3-メチル-3-メトキシプロピルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤が挙げられる。前記溶剤は1種又は2種以上使用することができる。この有機溶剤は、最終的には除去される。

【0028】本発明におけるポリウレタン系エマルジョンの分散媒は、水が80重量%以上のものであり、好ましくは水/アルコール=80/20~100/0(重量比)である。アルコールとしては、炭素数3以下のメタノール、エタノール、ノルマルプロパンノール、イソプロパンノールが好ましい。

【0029】本発明に使用するイソシアネート基末端ブレポリマーや、ポリウレタン系ポリマーを合成する際の反応触媒としては、公知のいわゆるウレタン化触媒を用いることができる。具体的には、ジオクチルチジラウレート等の有機金属化合物や、トリエチレンジアミン等の有機アミンやその塩等が挙げられる。ウレタン化時の反応温度は、10~100°C、好ましくは30~80°Cである。

【0030】このようにして得られる本発明のポリウレタン系エマルジョンのMFTが35°C未満であり、好ましくは30°C以下である。MFTが35°C以上の場合には、接着条件によっては均一な接着層を形成しないため、接着強度が不十分となりやすい。なお、MFTとは、エマルジョンのポリマー粒子が毛細管圧で、粒子から膜(フィルム)に変形する温度のことである。MFTより低い温度での成膜を試みても、粉末になるか、膜にならっても割れてしまう。本発明におけるMFTの測定方法は、「室井宗一、高分子ラテックスの化学、高分子刊行会(1970)」に記載されている温度勾配法である。

【0031】本発明のポリウレタン系エマルジョンにおけるポリウレタン系ポリマーの数平均分子量は5,000以上が好ましく、特に10,000以上が好ましい。ポリウレタン系ポリマーの数平均分子量が5,000未満の場合は、耐久性に乏しくなる。なお、本発明において、数平均分子量は、ポリスチレン検量線によるゲルパーセーションクロマトグラフィー(GPC)法に*

【動的濡れ性測定条件】

(測定条件)

樹脂 : 固形分25%の水性エマルジョンに調製する。

分散媒 : 水のみ

装置 : 動的濡れ性試験器WET-6000(レスカ製)

基材

PETフィルム : 商品名 E-5100(厚さ12μm 東洋紡製)
片面コロナ処理済

PPフィルム : 商品名 RXC-11(厚さ70μm 東セロ製)
片面コロナ処理済の未延伸フィルム

*よって測定されるものである。

【0032】本発明のポリウレタン系エマルジョンの平均粒径は10~3,000nmが好ましく、更に好ましくは20~2,800nmである。平均粒径が上限を越える場合は、エマルジョンとして存在できなくなる。なお、この平均粒径とは、動的光散乱法にて測定した値をキュムラント法にて解析した値である。

【0033】ポリウレタン系エマルジョンの25°Cにおける粘度は10~30,000mPa·sが好ましく、
10更に好ましくは20~25,000mPa·sである。粘度が上限を越える場合は、接着剤の塗布工程が困難となりやすい

【0034】接着剤のうち、ラミネート用接着剤は、一般にフィルムを高速で動かしながら接着剤を塗布し、貼り合わせるという方法で用いられる。従って、水性接着剤用のエマルジョンに求められる「濡れ性」において、ラミネート分野では、従来の「静的濡れ性」だけではなく、高速で移動するフィルムに対する「動的濡れ性」が良好であることが必要である。これまでのラミネート用

20接着剤に用いられるエマルジョンには、このような観点が欠如していたため、しばしば、接着剤の塗布不良による接着強度不足やラミネートフィルムの外観不良等のトラブルが発生していた。

【0035】本発明のポリウレタン系エマルジョンの、ポリエチレンテレフタート(PET)フィルムに対する「動的濡れ性」は0.5mN以上が好ましく、より好ましくは0.53mN以上のものである。

【0036】また、ラミネートフィルムは、ガスバリヤー性、ヒートシール性等、要求される性能により、例えば、アルミ箔とポリエチレンフィルム、ポリエチレンテレフタートとポリプロピレンフィルム等の異種のフィルムを貼り合わせて製造される場合が多い。よって、本発明のポリウレタン系エマルジョンは、PETフィルムに対する「動的濡れ性」だけではなく、ポリプロピレン(PP)フィルムに対する「動的濡れ性」が0.02mN以上であることが更に好ましい。

【0037】なお、本発明における「動的濡れ性」の測定条件は、ウィルヘルミ法にて以下に示される条件である。

測定温度	: 25°C
浸せき時間	: 1秒
浸せき深さ	: 9. 9 mm
浸せき速度	: 10 mm/秒
測定最大レンジ	: 10 mN
測定値	: 前進濡れでの最大値
測定手順	: 装置添付のマニュアルに即して測定。

【0038】本発明のポリウレタン系エマルジョンには、必要に応じて水系システムで慣用される添加剤及び助剤を使用できる。例えば、顔料、染料、プロッキング防止剤、分散安定剤、粘度調節剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、無機及び有機充填剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、補強材、触媒等を添加することができる。

【0039】また、本発明のポリウレタン系エマルジョンは、他樹脂系のエマルジョンをブレンドして使用できる。例えば、アクリルエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、ポリオレフィンエマルジョン、ラテックス等である。

【0040】本発明の水性接着剤は、前述のポリウレタン系エマルジョンを用いたものであり、必要に応じて、顔料や染料、固形分や粘度調整のための水、表面張力調整のためのイソプロパノールやN-メチルピロリドンのような有機溶剤、プロッキング防止剤、分散安定剤、橈変剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、界面活性剤、触媒、フィラー、滑剤、帯電防止剤、可塑剤等の添加剤を配合し、ボールミル、サンドグラインドミル等を用いて得られる。更に、必要に応じて、接着剤の塗布直前に硬化剤を添加して用いても良い。具体的な硬化剤としては、日本ポリウレタン工業製のアクアネート（登録商標）100、200等のようなポリイソシアネート系の硬化剤がある。本発明の水性接着剤の用途は特に限定はないが、「動的濡れ性」を考慮しているので、機械塗布となる水性ラミネート用接着剤として適している。

【0041】

【発明の効果】本発明により、接着性、作業性等に優れた水性接着剤を提供することが可能となった。本発明の水性接着剤は、金属、木工、各種プラスチック等の接着に適用でき、特に水性ラミネート用接着剤として有用である。

【0042】

【実施例】次に、本発明の実施例及び比較例について詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。特にことわりのない限り、実施例中の「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。また、「比率」は全て「重量比」を示す。

【0043】【ポリウレタン系エマルジョンの合成】

実施例1

に、アセトンを207部、ポリオール(1)を200.0部、ポリオール(2)を200.0部仕込み、40°Cにて均一に混合した。その後、IPDIを100.0部、DBTDLを0.053部仕込み、60°Cで3時間反応させた。次いで、あらかじめアセトンが207部、DMPAが26.8部、TEAが20.2部からなるカルボン酸塩溶液を仕込んで、更に60°Cで2時間反応させて、イソシアネート基末端プレポリマー溶液を得た。このイソシアネート基末端プレポリマー溶液に、あらかじめIPAが104部、IPDAが7.7部、MEAが0.6部からなるアミン液を仕込み、1時間アミン延長反応させた。反応終了後、水を1235部仕込んで転相させ、その後、ロータリーエバボレーターにてアセトンとIPAを除去して、ポリウレタン系エマルジョンPU-1を得た。PU-1の固形分は30%、粘度は10,000mPa·s(25°C)、平均粒径は80nm、MFTは0°C以下、数平均分子量は113,000であった。

【0044】実施例2、比較例1~3

表1に示す配合で、実施例1と同様にしてPU-2、6~8を合成した。合成結果を表1に示す。

【0045】実施例3

実施例1と同様な反応器に、アセトンを186部、ポリオール(2)を200.0部、ポリオール(3)を200.0部仕込み、40°Cにて均一に混合した。その後、TDIを34.8部、DBTDLを0.045部仕込み、60°Cで3時間反応させた。次いで、あらかじめアセトンが172部、DMPAが13.4部、TEAが10.1部からなるカルボン酸塩溶液を仕込んで、更に60°Cで2時間反応させて、ポリウレタン溶液を得た。このポリウレタン溶液に、IPAを90部、水を1058部仕込んで転相させ、その後、ロータリーエバボレーターにてアセトンとIPAを除去して、ポリウレタン系エマルジョンPU-3を得た。PU-3の固形分は30%、粘度は10,000mPa·s(25°C)、平均粒径は130nm、MFTは0°C以下、数平均分子量は7,000であった。

【0046】実施例4、5

表1に示す配合で、実施例3と同様にしてPU-4、5を合成した。合成結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
有機溶剤(部)								
アセトン	207	197	186		114	367	353	258
酢酸エチル					116			
MEK								
ポリオール(部)								
ポリオール(1)	200.0							
ポリオール(2)	200.0	400.0	200.0					
ポリオール(3)			200.0					
ポリオール(4)				400.0	300.0			
ポリオール(5)					100.0			
ポリオール(6)						400.0		
ポリオール(7)							400.0	
ポリオール(8)								400.0
ポリオール系鎖延長剤(部)						41.7	41.7	
NPG								
有機ポリイソシアネート(部)								
IPDI	100.0	68.0						
TDI			34.8					
HDI				43.3				
H ₁₁ -XDI					49.9			
H ₁₁ -MDI						603.7	461.2	
ウレタン化触媒(部)								
DBTDL	0.053	0.048	0.045	0.046	0.041	0.109	0.101	0.073
カルボン酸塩溶液(部)								
アセトン	207	188	172		251	495	461	391
酢酸エチル						255		
MEK								
DMPA	26.8		13.4					51.0
DMBA		14.9		12.7	12.7	148.6	118.9	
TEA	20.2	10.1	10.1	8.7	5.2	101.2	81.0	38.5
アミン液(部)								
IPA	104	96				216	204	167
IPDA	7.7	7.7				79.7	79.7	128.7
MEA	0.8	0.6				6.4	6.4	10.3
その他有機溶剤(部)								
IPA			90	91	93			
分散媒(部)								
水	1235	1136	1058	675	685	2653	2482	1997
水性ポリウレタン	PU-1	PU-2	PU-3	PU-4	PU-5	PU-6	PU-7	PU-8
ウレタン基濃度+ウレア基濃度(mmol/g)	1.68	1.42	1.16	1.13	1.11	3.93	3.86	3.72
固形分(wt%)	30	30	30	40	40	30	30	40
粘度(mPa·s at 25°C)	10000	1600	10000	30	200	4000	3500	100
平均粒径(μm)	80	60	130	300	80	50	70	160
MFT(°C)	0°C未満	0°C未満	0°C未満	0°C未満	70°C	61	70°C	
数平均分子量(×10 ⁴)	11.3	10.2	0.7	1.7	2.3	2.4	2.2	1.0

【0048】実施例1～5、比較例1～3、表1において

MEK : メチルエチルケトン

ポリオール(1) : 1, 6-ヘキサンジオールとジエチルカーボネートから得られるポリカーボネートポリオール

数平均分子量=2, 000、平均官能基数=2

ポリオール(2) : 酸成分がIPA/AZA=8/2(モル比)、ポリオール成分がEG/NPG=1/9(モル比)のポリエステルポリオール

数平均分子量=2, 000、平均官能基数=2

なお、IPA:イソフタル酸

AZA:アゼライン酸

EG:エチレングリコール

NPG:ネオペンチルグリコール

ポリオール(3) : 1, 6-ヘキサンジオールとアジピン酸から得られるポリエステルポリオール

数平均分子量=3, 000、平均官能基数=2

ポリオール(4) : 酸成分がIPA/AA=8/2(モル比)、ポリオール成分がEG/NPG=1/9(モル

数平均分子量=2, 000、平均官能基数=2

なお、IPA:イソフタル酸

AA:アジピン酸

EG:エチレングリコール

NPG:ネオペンチルグリコール

ポリオール(5) : ポリ(オキシテトラメチレン)ポリオール

平均分子量=2, 000、平均官能基数=2

ポリオール(6) : 1, 6-ヘキサンジオールとジエチルカーボネートから得られるポリカーボネートポリオール

数平均分子量=1, 000、平均官能基数=2

ポリオール(8) : ポリ(オキシテトラメチレン)ポリオール

平均分子量=1, 000、平均官能基数=2

NPG:ネオペンチルグリコール

IPDI:イソホロンジアミン

HD I	: ヘキサメチレンジイソシアネート
H ₆ -XDI	: 水素添加キシリレンジイソシアネート
H ₁₂ -MDI	: 水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート
DBTDL	: ジブチルチングラウレート
DMPA	: ジメチロールプロピオン酸
DMBA	: ジメチロールブタン酸
TEA	: トリエチルアミン
IPA	: イソブロパノール
IPDA	: イソホロンジアミン
MEA	: モノエタノールアミン

【0049】平均粒径測定装置:

大塚電子(株) 製 電気泳動光散乱計 ELS-800*

* MFT測定装置:

高林理化(株)製 最低成膜温度測定装置

冷媒: エチレングリコール 35% 水溶液

雰囲気: 乾燥空気中

数平均分子量測定装置: 東ソー(株)製 HLC-8020

カラム: TSKgel G3000H 及び 4000H

【0050】[動的濡れ性測定]

実施例6~10、比較例4~6

10 表2に示す配合で、各種エマルジョンの動的濡れ性を測定した。結果を表2に示す。

【0051】

【表2】

	実施例					比較例		
	6	7	8	9	10	4	5	6
水性ポリウレタン(部)								
PU-1	100							
PU-2		100						
PU-3			100					
PU-4				100				
PU-5					100			
PU-6						100		
PU-7							100	
PU-8								100
希釈剤(部)								
水	29	29	29	72	72	29	29	29
動的濡れ性(mN)								
PET	0.60	0.58	0.63	0.65	0.68	0.48	0.43	0.49
PP	0.02	0.04	0.03	0.05	0.06	-0.10	-0.08	-0.02

【0052】実施例6~10、比較例4~6及び表2において

※ PET : E-5100 (厚さ 12 μm 東洋紡製)

※ PP : RXC-11 (厚さ 70 μm 東ゼロ製)

測定条件

装置 : 動的濡れ性試験器 WET-6000 (レスカ製)

基材 : PPフィルム RXC-11 (東ゼロ製)

PETフィルム E-5100 (東洋紡製)

水性ポリウレタン : 固形分 25% の水性エマルジョンに調製する。

希釈剤等は表2参照

サンプル大きさ : 20 mm × 20 mm

測定温度 : 25°C

浸せき時間 : 1秒

浸せき深さ : 9. 9 mm

浸せき速度 : 10 mm/秒

測定最大レンジ : 10 mN

測定値 : 前進濡れでの最大値

測定手順 : 装置添付のマニュアルに即して測定。

【0053】[接着試験-1]

実施例11~15、比較例7~9

表3に示す配合で、水性接着剤を調製し、接着強度を測定した。ラミネートフィルムは PET/接着剤/PP の3層構造である。

【0054】接着試験方法

ドライラミネータにセットした。水性接着剤をグラビアロールにて、PETフィルムのコロナ処理面に、塗布量がドライで 3. 5 g/m² になるように塗布した。接着剤塗布後、各々 100°C の乾燥炉を通過させた後、100°C × 0. 3 MPa の貼り合わせロールにて、PPフィルムのコロナ処理面と貼り合わせた。なお、フィルム速

生して、ラミネートフィルムを得た。このラミネートフィルムを15mm幅にカットし、引張速度：300mm／分、測定雰囲気：25°C×50%RHにてT型剥離試験を行った。結果を表3に示す。実施例11～15で*

*は、PETフィルムが破壊したが、比較例7～9では、各フィルムの破壊は起らなかった。

【0055】

【表3】

	実施例					比較例		
	11	12	13	14	15	7	8	9
水性ポリウレタン(部)								
PU-1	100							
PU-2		100						
PU-3			100					
PU-4				100				
PU-5					100			
PU-6						100		
PU-7							100	
PU-8								100
希釈剤(部)								
水	29	29	29	72	72	29	29	29
硬化剤(部)								
アクアネート100	3	3	3	3	3	3	3	3
接着強度(N/cm)								
PET/PP	4.05	4.79	5.23	5.10	4.25	0.21	0.20	0.23
破壊したフィルム	PET	PET	PET	PET	PET	—	—	—

【0056】実施例11～20、比較例7～12及び表3、4において

PET(フィルム)：E-5100(東洋紡製)
PP(フィルム)：RXC-11(東セロ製)

【0057】[接着試験-2]

実施例16～20、比較例10～12

表4に示す配合で、水性接着剤を調製し、接着強度を測定した。ラミネートフィルムはPET/接着剤/アルミ箔/接着剤/PPの5層構造である。

【0058】接着試験方法

配合した水性接着剤、PETフィルム、アルミ箔、PPフィルムをドライラミネータにセットした。水性接着剤をグラビアロールにて、PETフィルムのコロナ処理面に、塗布量がドライで3.5g/m²になるように塗布した。接着剤塗布後、100°Cの乾燥炉を通過させた後、100°C×0.3MPaの貼り合わせロールにてアルミ箔と貼り合わせた。次にPET/アルミ箔貼り合わせフィルムのアルミ箔面に水性接着剤をグラビアロールにて、塗布量がドライで3.5g/m²になるように塗布した。接着剤塗布後は、100°Cの乾燥炉を通過させた後、100°C×0.3MPaの貼り合わせロールに

て、PPフィルムのコロナ処理面と貼り合わせた。なお、フィルム速度は50m/分である。ラミネート後40°C×3日間養生して、ラミネートフィルムを得た。得られたラミネートフィルムを15mm幅にカットし、引張速度：300mm/分、測定雰囲気：25°C×50%RHにてT型剥離試験を行った。また、ラミネートフィルムをPP面を内側にして180°C×0.3MPa×1秒の条件で三方をヒートシールして、袋を作成した後、ケチャップ/サラダオイル/食酢=1/1/1(重量比)の混合液を入れ、上記の条件でヒートシールして密閉した。これを120°C×30分にてレトルトしてから、T型剥離試験(サンプル幅：15mm、引張速度：300mm/分、測定雰囲気：25°C×50%RH)を行った。結果を表4に示す。実施例16～20では、ボイル前、ボイル後の両方とも、PET/アルミ箔の剥離ではPETフィルム、アルミ箔/PPの剥離ではアルミ箔が破壊したが、比較例10～12では、各フィルムの破壊は起らなかった。

【0059】

【表4】

	実施例					比較例		
	16	17	18	19	20	10	11	12
水性ポリウレタン(部)								
P U - 1	100							
P U - 2		100						
P U - 3			100					
P U - 4				100				
P U - 5					100			
P U - 6						100		
P U - 7							100	
P U - 8								100
希釈剤(部)								
水	15.8	15.8	22.4	63.2	63.2	15.8	15.8	15.8
レベリング剤(部)								
I P A	13.2	13.2	6.6	8.8	8.8	13.2	13.2	13.2
硬化剤(部)								
アクアネート100	3	3	3	3	3	3	3	3
レトルト前	P E T / アルミ箔	2.81	2.61	3.27	3.27	3.07	0.15	0.13
接着強度	破壊したフィルム	P E T	P E T	P E T	P E T	P E T	—	—
(N/cm)	アルミ箔 / P P	5.88	5.82	9.48	9.35	8.24	0.34	0.29
	破壊したフィルム	アルミ箔	アルミ箔	アルミ箔	アルミ箔	アルミ箔	—	—
レトルト後	P E T / アルミ箔	難不能	難不能	難不能	難不能	難不能	0.14	0.12
接着強度	破壊したフィルム	P E T	P E T	P E T	P E T	P E T	—	—
(N/cm)	アルミ箔 / P P	5.56	5.10	7.19	6.93	6.28	0.27	0.27
	破壊したフィルム	アルミ箔	アルミ箔	アルミ箔	アルミ箔	アルミ箔	—	—

【0060】実施例16～20、比較例10～12及び

表4において

P P (フィルム) : R X C - 11 (東セロ製)

P E T (フィルム) : E - 5100 (東洋紡製)

アルミ箔 : アルミハクC (東洋アルミニウム

製)